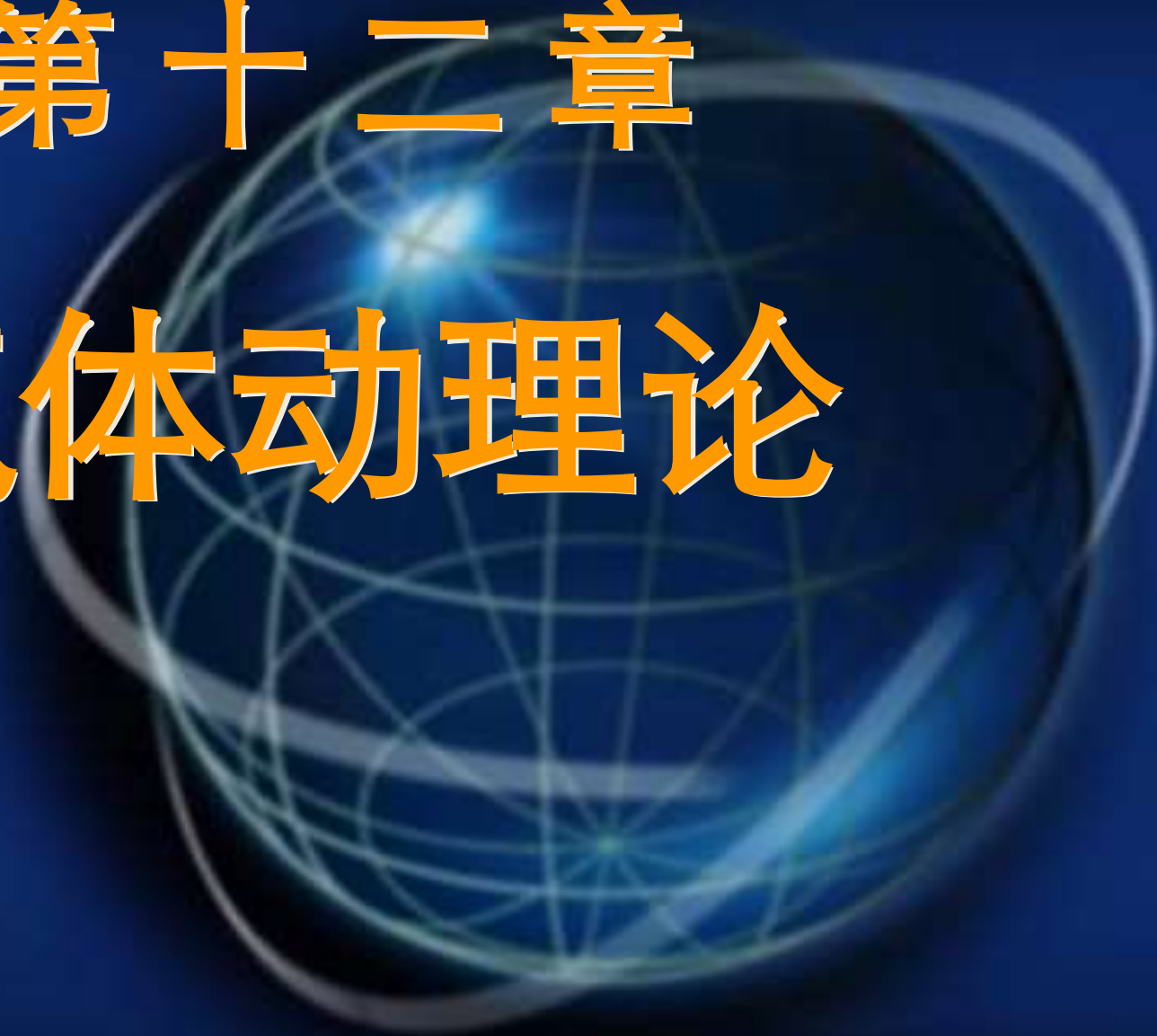


第十二章

气体动理论



主要内容:

12-1 平衡态 理想气体物态方程 热力学第零定律

12-2 物质的微观模型 统计规律性

12-3 理想气体的压强公式

12-4 理想气体分子的平均平动动能与温度的关系

12-5 能量均分定理 理想气体内能

12-6 麦克斯韦气体分子速率分布律

***12-7 玻耳兹曼能量分布律 等温气压公式**

***12-8 气体分子平均碰撞次数和平均自由程**

1. 理想气体的物态方程

$$\begin{cases} pV = \nu RT \\ p = nkT \end{cases}$$

2. 几个基本参数

1) 摩尔气体常量 $R = 8.31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

2) 物质的量 (摩尔数) $\nu = m' / M = N / N_A = pV / RT$

3) 阿伏加德罗常数 $N_A = 6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

4) 分子质量 $m = m' / N = M / N_A$

5) 玻耳兹曼常量 $k = R / N_A = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$

6) 分子数密度 $n = N/V = p/kT$

7) 质量密度 $\rho = m' / V = nm = pM / RT$

$M_{H_2} = 2 \text{ g/mol}$

$M_{He} = 4 \text{ g/mol}$

$M_{N_2} = 28 \text{ g/mol}$

$M_{O_2} = 32 \text{ g/mol}$

3. 压强公式

$$p = \frac{1}{3} nm \overline{v^2} = \frac{2}{3} n \overline{\varepsilon_k}$$

4. 温度公式

$$\overline{\varepsilon_k} = \frac{3}{2} kT$$

§12-5 能量均分定理 理想气体内能

一 能量均分定理

1. 能量均分定理

气体处于平衡态时，分子任何一个自由度的平均能量都相等，均为 $\frac{1}{2}kT$ ，此即**能量按自由度均分定理**。

◆ 分子的平均能量

$$\bar{\varepsilon} = \frac{i}{2}kT, \quad i = t + r + v$$

2. 自由度：分子能量中独立的速度和坐标的**二次方项数目**叫做分子**能量自由度**的数目，简称**自由度**(i)

(1) 单原子分子： $i=t=3$

$$\bar{\varepsilon} = \bar{\varepsilon}_{kt} = \frac{1}{2}m\overline{v_x^2} + \frac{1}{2}m\overline{v_y^2} + \frac{1}{2}m\overline{v_z^2}$$

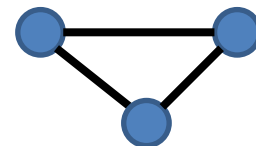
(2) 刚性双原子分子: $i=t+r=5$



分子平均平动动能 $\bar{\varepsilon}_{\text{kt}} = \frac{1}{2} m \overline{v_{Cx}^2} + \frac{1}{2} m \overline{v_{Cy}^2} + \frac{1}{2} m \overline{v_{Cz}^2}$

分子平均转动动能 $\bar{\varepsilon}_{\text{kr}} = \frac{1}{2} J \overline{\omega_y^2} + \frac{1}{2} J \overline{\omega_z^2}$

(3) 刚性多原子分子(非直线型): $i=t+r=6$



(4) 非刚性双原子分子: $i=t+r+v=7$



分子平均平动动能 $\bar{\varepsilon}_{\text{kt}} = \frac{1}{2} m \overline{v_{Cx}^2} + \frac{1}{2} m \overline{v_{Cy}^2} + \frac{1}{2} m \overline{v_{Cz}^2}$

分子平均转动动能 $\bar{\varepsilon}_{\text{kr}} = \frac{1}{2} J \overline{\omega_y^2} + \frac{1}{2} J \overline{\omega_z^2}$

分子平均振动能量 $\bar{\varepsilon}_v = \frac{1}{2} \mu \overline{v_x^2} + \frac{1}{2} k \overline{x^2}$

(5) 非刚性多原子分子: $i=t+r+v=3+3+2(3N-6)$

常温下可将分子作为刚性分子处理。

3. 理想气体的内能

分子动能和分子内原子间的势能之和.

1 mol 理想气体的内能

$$E = N_A \bar{\varepsilon} = \frac{i}{2} RT$$

理想气体的内能 $E = \nu \frac{i}{2} RT$

- ◆ 内能是微观量的统计平均值.
- ◆ 理想气体的内能只是温度的单值函数.
- ◆ 理想气体内能变化 $dE = \nu \frac{i}{2} R dT$

内能的变化只与始末状态有关，与过程无关.

例1. 指出下列各式所表示的物理意义

(1) $\frac{1}{2}kT$ 理想气体分子每个自由度上的平均能量

(2) $\frac{3}{2}kT$ 理想气体分子的平均平动动能

(3) $\frac{t+r+v}{2}kT$ 理想气体分子的平均动能

(4) $\frac{i}{2}kT$ 理想气体分子的平均能量（刚性分子为平均动能）

(5) $\frac{i}{2}RT$ 1mol理想气体的内能

(6) $\frac{m}{M} \frac{i}{2}RT$, M 为摩尔质量 质量为 m 的理想气体的内能

(7) $\frac{m}{M} \frac{3}{2}RT$ 质量为 m 的理想气体内所有分子的平动动能之和（对单原子分子也指内能）

例2 氧气瓶容积为 V ，压强和内能分别为 P_1 、 E_1 ，使用一段时间后，氧气压强和内能分别变为 P_2 、 E_2 ，求 $E_2:E_1$

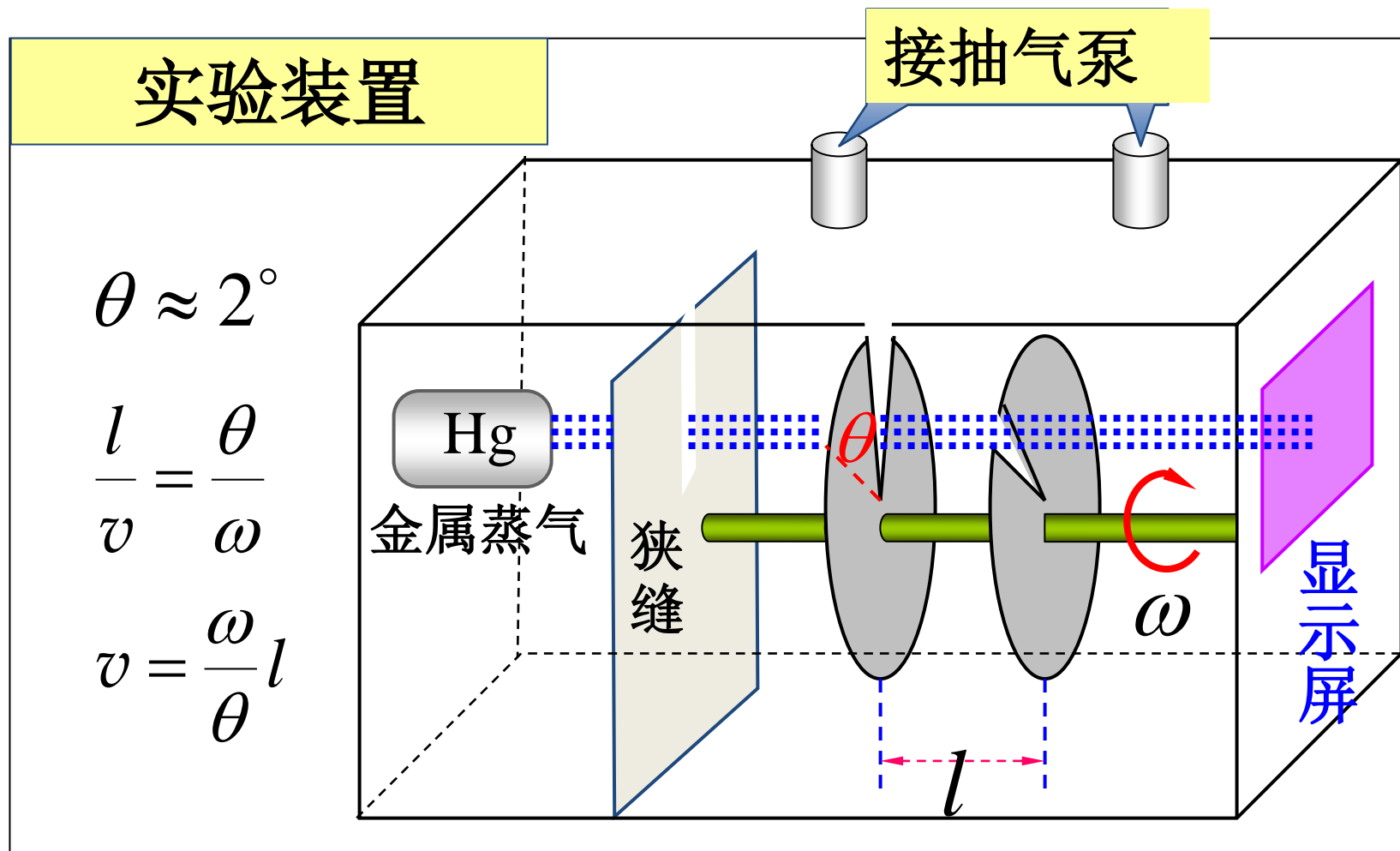
$$\begin{array}{l} E = \frac{i}{2} \nu RT \\ PV = \nu RT \end{array} \quad \left. \vphantom{\begin{array}{l} E = \frac{i}{2} \nu RT \\ PV = \nu RT \end{array}} \right\} \quad \boxed{E = \frac{i}{2} PV}$$

$$E_2 : E_1 = P_2 : P_1$$

§12-6 麦克斯韦气体分子速率分布律

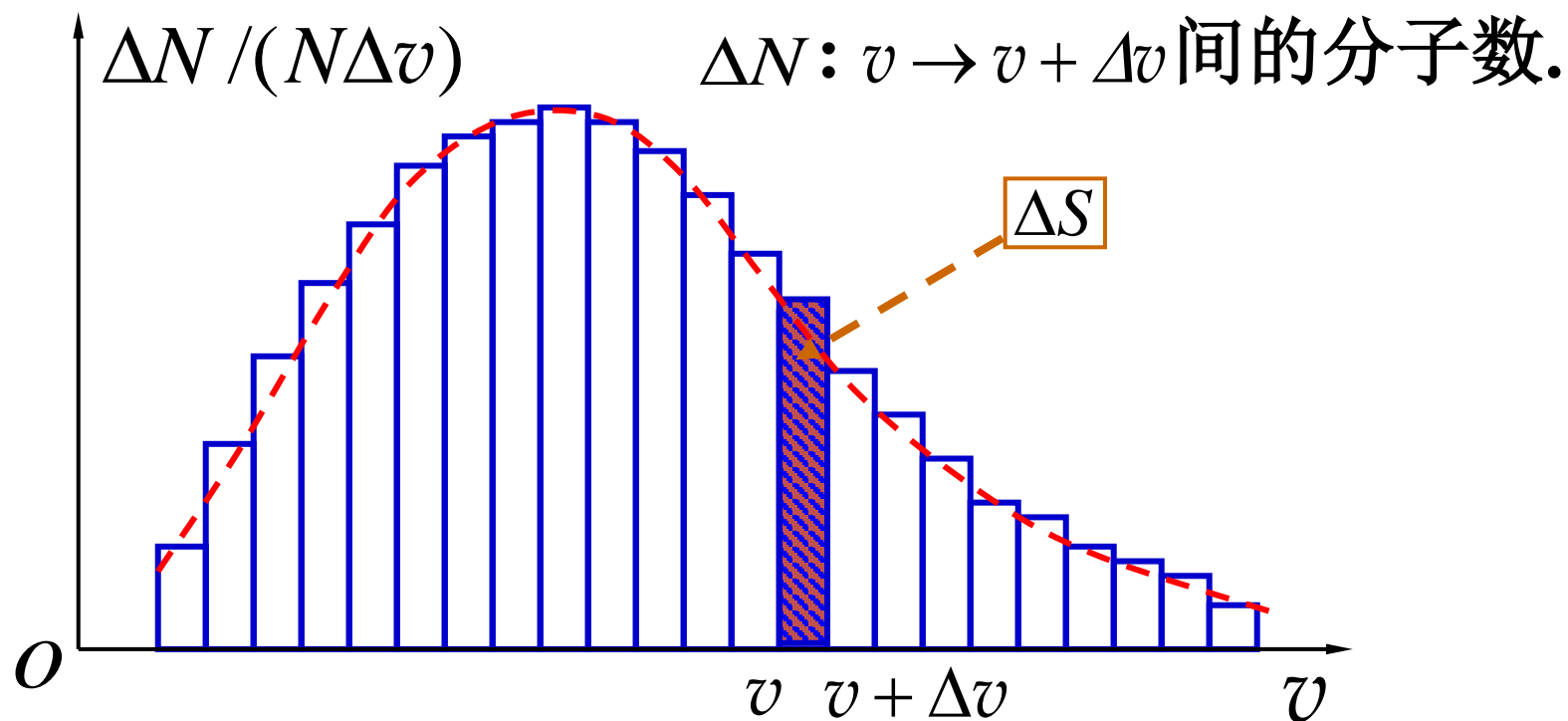
单个分子速率不可预知，大量分子的速率分布是遵循统计规律，是确定的，这个规律也叫**麦克斯韦速率分布律**。

1. 测定气体分子速率分布的实验



2. 速率分布

N : 分子总数

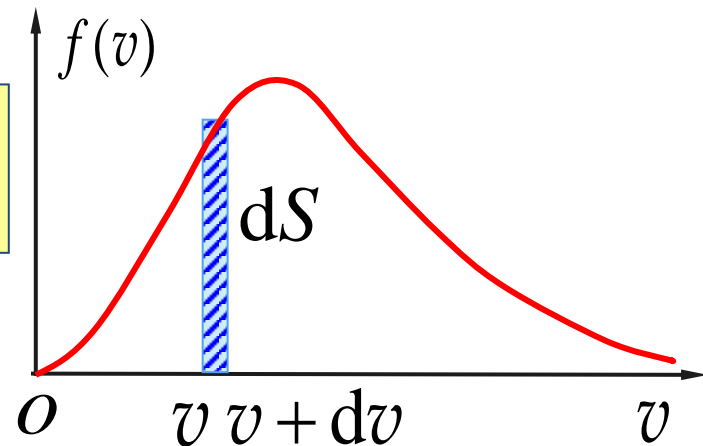


$\Delta S = \frac{\Delta N}{N}$ 表示分子速率在 $v \rightarrow v + \Delta v$ 区间的概率

速率分布函数

$$f(v) = \lim_{\Delta v \rightarrow 0} \frac{\Delta N}{N \Delta v} = \frac{1}{N} \lim_{\Delta v \rightarrow 0} \frac{\Delta N}{\Delta v} = \frac{1}{N} \frac{dN}{dv}$$

$$\frac{dN}{N} = f(v)dv = dS$$



- $f(v)dv$ 表示速率在 $v \rightarrow v + dv$ 区间的分子数占总分子数的百分比，或一个分子速率处于相应区间内的概率。
- $f(v)$ 表示在温度为 T 的平衡状态下，速率在 v **附近** 单位速率区间的分子数占总数的百分比。
- 对一个分子来说， $f(v)$ 表示分子处于速率 v 附近单位区间内的概率， $f(v)$ 也叫做**速率概率密度**。
- **归一化条件** $\int_0^{\infty} f(v)dv = 1$ （曲线包围面积）

讨论: 指出下列各式所表示的物理意义

(1) $f(v)$

(4) $\int_0^{\infty} f(v) dv$

(2) $\int_{v_1}^{v_2} f(v) dv$

(5) $\int_0^{\infty} v f(v) dv$

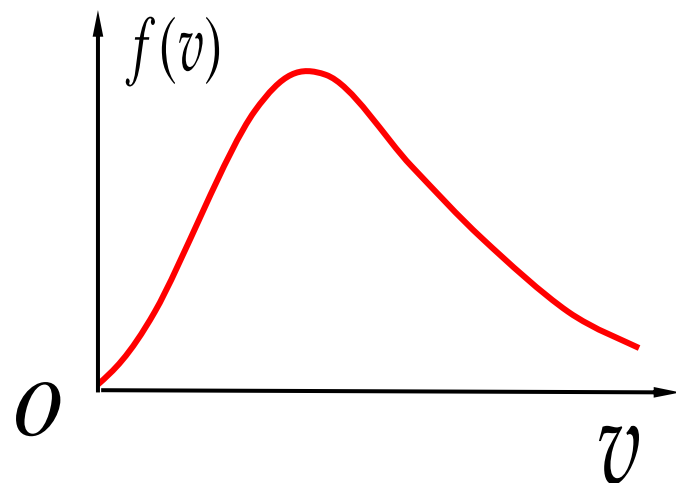
(3) $\int_{v_1}^{v_2} N f(v) dv$

(6) $\int_0^{\infty} v^2 f(v) dv$

3. 麦克斯韦气体分子速率定律

理想气体在平衡态下，分子速率分布函数

$$f(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^2$$



4. 三种统计速率

(1) 最概然速率 v_p

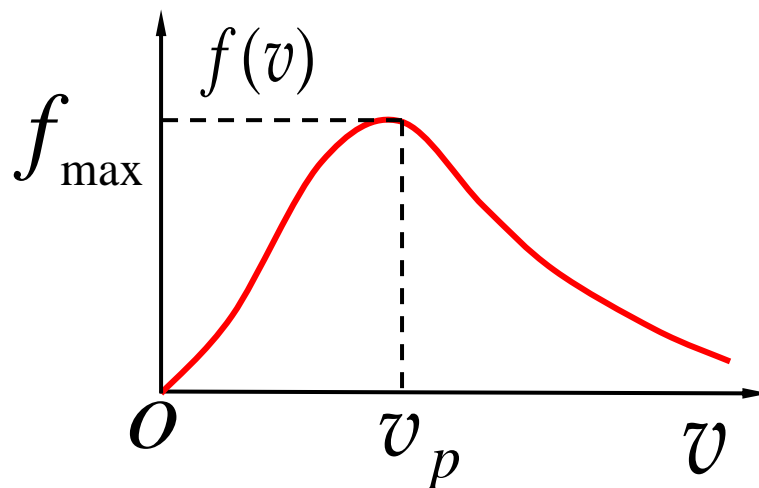
$$\left. \frac{df(v)}{dv} \right|_{v=v_p} = 0$$

根据分布函数求得

$$v_p = \sqrt{\frac{2kT}{m}} \approx 1.41 \sqrt{\frac{kT}{m}}$$

$$v_p = \sqrt{\frac{2RT}{M}} \approx 1.41 \sqrt{\frac{RT}{M}}$$

$$f(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^2$$



$$M = mN_A, R = N_A k$$

气体在一定温度下分布在最概然速率 v_p 附近单位速率间隔内的相对分子数最多；
一个分子速率处于 v_p 附近的可能性最大。

(2) 平均速率 \bar{v}

$$f(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^2$$

$$\bar{v} = \int_0^\infty v f(v) dv = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$$

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \approx 1.60 \sqrt{\frac{RT}{M}}$$

(3) 方均根速率 $\sqrt{\overline{v^2}}$

$$\overline{v^2} = \int_0^\infty v^2 f(v) dv \quad \overline{v^2} = 3kT / m$$

$$\sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} \approx 1.73 \sqrt{\frac{RT}{M}}$$

$$\int_0^\infty \exp(-\alpha x^2) x^3 dx = \alpha^{-2} / 2$$
$$\int_0^\infty \exp(-\alpha x^2) x^4 dx = 3\sqrt{\pi} \alpha^{-5/2} / 8$$

三种速率的比较

$$\left\{ \begin{array}{l} v_{\text{rms}} = \sqrt{v^2} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} \\ \bar{v} \approx 1.60 \sqrt{\frac{kT}{m}} = 1.60 \sqrt{\frac{RT}{M}} \\ v_p = \sqrt{\frac{2kT}{m}} = \sqrt{\frac{2RT}{M}} \end{array} \right.$$

$$v_p < \bar{v} < \sqrt{v^2}$$

三种速率用途各不相同

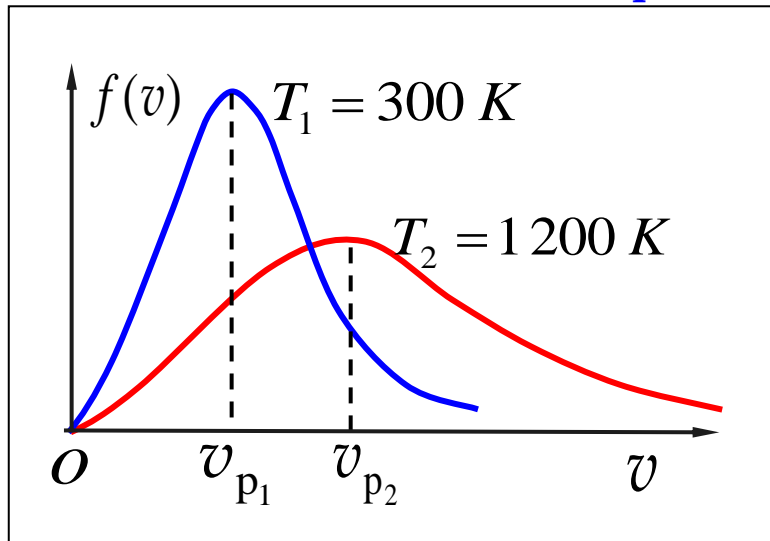
- 讨论速率分布时 **最概然速率** v_p
- 讨论分子碰撞时 **平均速率** \bar{v}
- 计算平均平动动能时 **方均根速率** $\sqrt{v^2}$

$$f(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^2$$

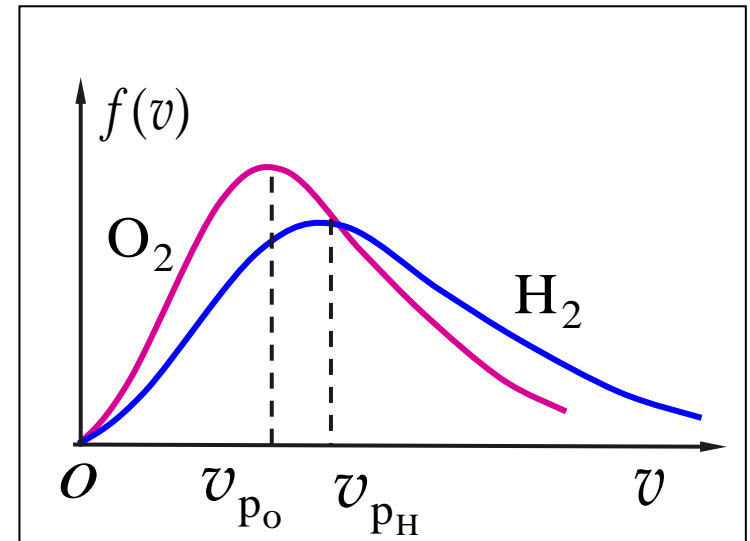
速率分布曲线随不同气体、不同温度而变化

由于曲线下的面积不变，由此可见

- m 一定, T 越大, v_p 越大
- T 一定, m 越大, v_p 越小



N_2 分子在不同温度下的速率分布



同一温度下不同气体的速率分布

讨论:

1 关于在 $v \rightarrow v + dv$ 速率区间内分子个数 dN 有三种说法, 其中正确的是:

- (1) dN 是速率区间 dv 内分子个数的统计平均值, 由于热运动的无规则性 dv 内的分子个数是不断变化的;
- (2) 速率区间 dv 是必须宏观小微观大 dN 才有意义, 若 dN 是微观小的, dN 的数值将十分不确定而失去实际意义;
- (3) 速率正好等于某一确定值 v 的分子数的, 提法是没有意义的。

2 关于最概然速率 v_p 的意义下列说法是否正确？

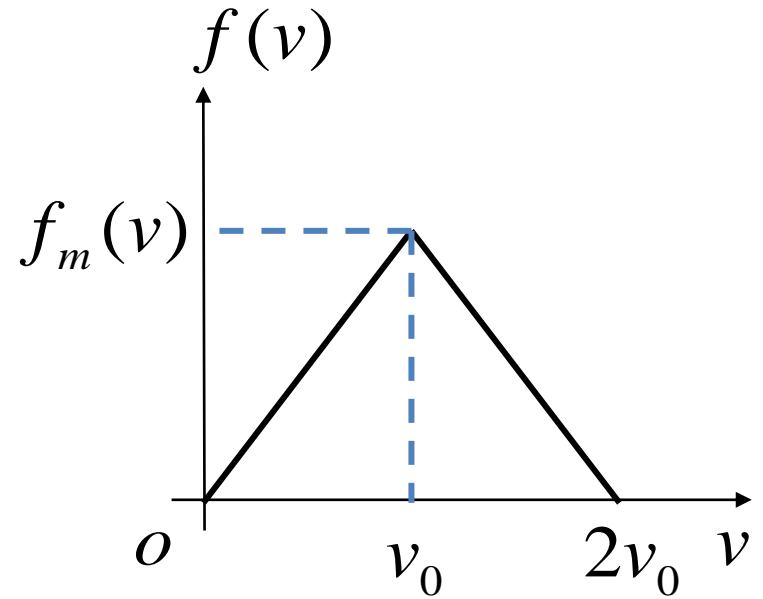
- (A) 就大量分子而言，在宽度相等的速率间隔中，位于 v_p 附近的分子数最多；
- (B) 对于单个分子而言，速率在 v_p 附近的概率最大；
- (C) 速率为 v_p 的分子最多。

一个分子具有最概然速率的概率是多少？

3. 已知平衡态下的 N 个粒子系统，其速率分布曲线如图，

求 (1) 速率在 $v_0 \rightarrow 2v_0$ 间的粒子数；

(2) 速率分布函数的极大值为多少？



4. 速率在 $v_1 \sim v_2$ 之间的分子的平均速率

今日作业：12-2；12-3；12-12；12-13

12-2 1mol氮气和1mol氧气（视为刚性双原子分子），当温度为T时，其内能分别为（ ）

12-3 三个容器A、B、C中装有同种理想气体，其分子数密度n相同，而方均根速率之比为 $(\overline{v_A^2})^{1/2} : (\overline{v_B^2})^{1/2} : (\overline{v_C^2})^{1/2} = 1:2:4$ ，其压强之比为 $p_A:p_B:p_C$ 为（ ）

12-12 温度为0℃和100℃时理想气体分子的平均平动动能各为多少？欲使分子的平均平动动能等于1eV，气体的温度需多高？

12-13 当氢气和氦气的压强、体积和温度都相等时，它们的质量比 $\frac{m(\text{H}_2)}{m(\text{He})}$ 和内能比 $\frac{E(\text{H}_2)}{E(\text{He})}$ 各为多少？